



⑪ Numéro de publication : **0 490 777 A1**

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91403410.3**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C07C 323/52, C08G 18/77,  
C08F 128/04, G02B 1/04**

㉔ Date de dépôt : **16.12.91**

③① Priorité : **14.12.90 FR 9015977**

④③ Date de publication de la demande :  
**17.06.92 Bulletin 92/25**

⑥④ Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

⑦① Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑦② Inventeur : **Lavault, Sylvie**  
**17, rue Jassron**  
**F-69003 Lyon (FR)**  
Inventeur : **Velleret, Gérard**  
**65, avenue Philippe Auguste**  
**F-75011 Paris (FR)**

⑦④ Mandataire : **Ricalens, François et al**  
**RHONE-POULENC CHIMIE Direction de la**  
**Propriété Industrielle 25, Quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cedex (FR)**

⑤④ Nouveaux composés soufrés et nouveaux polymères obtenus à partir de ces composés soufrés.

⑤⑦ La présente invention concerne de nouveaux composés soufrés qui sont des esters de polyols d'acides mercapto-carboxyliques.

Elle concerne également l'utilisation de ces esters soufrés pour préparer des polymères présentant un indice de réfraction supérieur à 1,50.

Parmi les applications optiques de ces polymères, on peut citer la fabrication de disques optiques et de guides d'ondes.

**EP 0 490 777 A1**

La présente invention concerne de nouveaux composés soufrés qui sont des esters de polyols d'acides mercapto-carboxyliques.

Elle concerne également l'utilisation de ces esters soufrés pour préparer des polymères présentant un indice de réfraction supérieur à 1,50.

De nombreuses voies ont été proposées pour atteindre ce résultat.

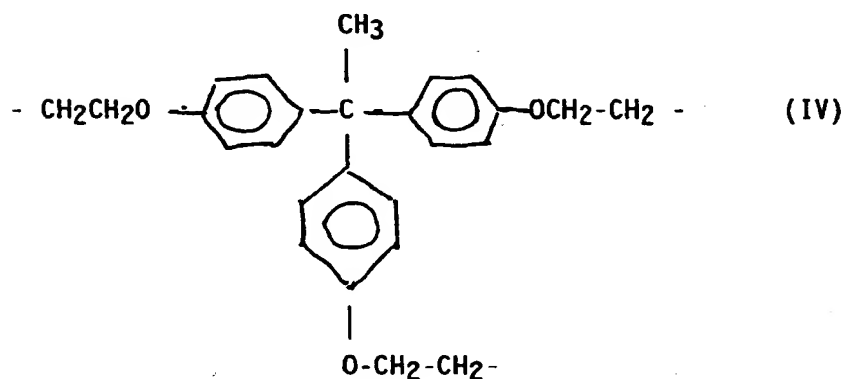
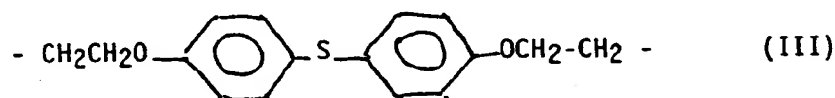
L'une des plus prometteuses est l'utilisation de monomère comportant un ou plusieurs atomes de soufre.

La présente invention consiste tout d'abord dans les composés soufrés de formule générale (I) :



**dans laquelle :**

- R<sub>1</sub> représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié ; ayant 1 à 3 atomes de carbone ;
- A représente un reste hydrocarboné de valence n, choisi parmi les radicaux de formules :



- $n$  représente 2, 3 ou 5.

Parmi les composés soufrés de formule (I), on préfère le plus souvent ceux pour lesquels  $R_1$  représente un radical méthylène, un radical éthylène ou un radical éthylidène.

Ainsi on peut citer le bis(thioglycolate) de benzène-diméthylène-1,4 ; le bis(thioglycolate) de thio-4,4' diphenylène oxyéthyle-1,1' ; le tris(thioglycolate) d'éthane tris(phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1 ; le pentakis(thioglycolate) de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle) ; le bis(mercapto-2 propionate) de benzène-diméthylène.

lène-1,4 ; le bis(mercapto-2 propionate) de thio-4,4' diphenylène oxyéthyle-1,1' ; le bis(mercapto-2 propionate) d'éthane tris(phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1 ; le pentakis(mercapto-2 propionate) de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle).

Les composés de formule (I) sont préparés de manière connue par estérification d'un polyol de formule (VI)  $A-(OH)_n$  avec l'acide mercapto-carboxylique de formule (VII)  $HS-R_1COOH$ , dans lesquelles les symboles A, n et  $R_1$  ont les significations données pour la formule (I), en présence des catalyseurs habituels de ce type de réaction.

Ils peuvent également être préparés par transesterification entre un polyol  $A-(OH)_n$  et un ester d'un alcool de bas point d'ébullition (le plus souvent un ester du méthanol) de l'acide mercaptocarboxylique  $HS-R_1COOH$ , en présence des catalyseurs habituels de transesterification.

Les composés soufrés de formule (I) conviennent notamment pour la préparation de polythiouréthannes, par réaction entre lesdits composés (I) et au moins un polyisocyanate.

On peut utiliser les composés soufrés de formule (I) en mélanges avec des polythiols connus.

A titre d'exemples de tels polythiols, on peut citer le tétrakis(thioglycolate) de pentaérythrile, le tétrakis(mercapto-2 propionate) de pentaérythrile, le tris(thioglycolate) du triméthylolpropane, le tris(mercapto-2 propionate) du triméthylolpropane, le benzène-dithiol-1,2, le benzène-dithiol-1,4, l'hexakis(thioglycolate) du dipentaérythritol, le tris(mercapto-3 propyl)-1,3,5 isocyanurate.

On peut également se référer à d'autres polythiols tels que des composés légers e.g. dimercapto propanol, dithioerithritol, trithioglycérine, tetramercapto-butane, pentaerithritol, et à ceux cités dans le brevet EP-A-0 351 073.

On préfère comme constituant thiol autre que ceux selon l'invention, des monomères saturé acyclique non ester porteur d'au moins trois fonctions réactives à l'égard de isocyanates pour former des liaisons carbamates, parmi lesquels fonctions réactives au moins 40% en nombre sont des groupes mercaptans SH, la proportion desdites fonctions étant d'au moins 45% en masse par rapport à la masse moléculaire du dit monomère.

Il n'y a pas de limitation particulière pour les polyisocyanates servant à préparer lesdits polythiouréthannes.

Ce sont des polyisocyanates proprement dits comme par exemple le toluène-diisocyanate, le diisocyanato-4,4' diphenylméthane, le diisocyanato-4,4' diphenylméthane polymérique, l'hexaméthylène diisocyanate, le méthyl-2 diisocyanato-1,5 pentane, l'éthyl-2 diisocyanato-1,4 butane, l'isophorone-diisocyanate, le xylène-diisocyanate, le diisocyanato-4,4' dicyclohexylméthane, le xylène-diisocyanate hydrogéné.

Ce sont également les trimères à cycle isocyanurate ou les biurets de tels polyisocyanates.

Parmi les polyisocyanates, on préférera ceux dans la formule desquels les fonctions -NCO ne sont pas directement liées à un cycle aromatique, car les polythiouréthannes préparés à partir des polyisocyanates aromatiques ont tendance à être colorés.

D'autre part, il est bien évident que parmi les polyisocyanates, on choisira ceux qui présentent déjà eux-mêmes un indice de réfraction suffisamment élevé, comme par exemple le xylène-diisocyanate.

Ainsi il est préféré d'utiliser un polyisocyanate ayant un indice de réfraction égal ou supérieur à 1,53.

La réaction entre les composés soufrés de formule (I) et les polyisocyanates se fait dans les conditions habituelles de ce type de réaction.

Généralement on utilise un composé organique de l'étain comme catalyseur, le plus souvent le dilaurate de dibutyl étain.

Les composés soufrés de formule (I) sont utilisés également pour la préparation de polythioéthers par réaction avec au moins un composé présentant au moins deux insaturations éthyléniques.

Comme composés insaturés, on peut citer par exemple le triallylisocyanurate, le triallylcyanurate, le phtalate de diallyle, le divinylbenzène, le styrène, le triméthallylthiocyanurate, le tris-acrylate d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris-méthacrylate d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris(allylcarbonate) d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris(méthallylcarbonate) d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le diacrylate du bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane.

Parmi ces composés insaturés, on préférera ceux qui présentent le plus grand nombre d'insaturations éthyléniques et ceux qui possèdent eux-mêmes un indice de réfraction suffisamment élevé.

Si le nombre d'insaturations éthyléniques n'est pas supérieur à 2, on préférera mettre en oeuvre un mélange ternaire polythiol/diinsaturé/triacrylate ou triméthacrylate, afin d'avoir un verre dur. Les triacrylates ou triméthacrylates sont par exemple le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate du pentaérythritol, le triméthacrylate du pentaérythritol, l'hexa-acrylate du dipentaérythritol, l'hexaméthacrylate du dipentaérythritol.

La réaction entre les composés soufrés de formule (I) et les composés à insaturations éthyléniques se fait avec un excès d'insaturations éthyléniques par rapport aux fonctions thiol.

Il a en effet été mis en évidence une certaine lenteur de la polymérisation, lorsque l'on augmente la quantité de fonctions thiol.

Cette préparation se fait généralement en présence de catalyseurs, tels que les peroxydes et plus généralement les générateurs de radicaux.

Généralement on utilise de 0,1 % à 10 % en poids de catalyseur par rapport au poids du mélange réactionnel.

Les polythiouréthannes et les polythioéthers obtenus à partir des composés soufrés de formule (I) ont des propriétés qui permettent leur utilisation en optique.

En effet ces polymères ont un indice de réfraction supérieur à 1,50 et un nombre d'ABBE supérieur ou égal à 30, ce qui est représentatif d'une faible dispersion.

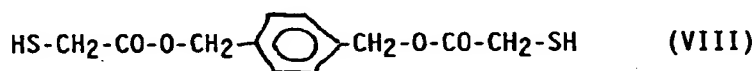
Ces polymères constituent seul ou en mélange des matériaux très utiles pour de nombreuses utilisations optiques y compris la fabrication de lentille ophtalmique.

Ces matériaux ne se dégradent pas dans le temps, ni à la lumière, ni aux intempéries (jaunissement ou pertes de propriété mécaniques) et ils présentent une bonne résistance aux chocs à l'abrasion ils sont colorables et faciles à démouler.

Parmi les applications optiques, on peut citer la fabrication de disques optiques et de guides d'ondes.

### EXEMPLES

#### Exemple 1 : Préparation du bis-thioglycolate de benzène diméthylène-1,4



Dans un ballon tricol de 2 litres, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 138,2 g (1,0 mol) de benzène diméthanol-1,4
- 239,5 g (2,6 mol) d'acide thioglycolique distillé
- 3,5 g d'acide paratoluène sulfonique
- 1000 cm<sup>3</sup> de toluène.

On chauffe à reflux (110-112°C) sous agitation pendant 1 h 45 : on recueille 37 cm<sup>3</sup> d'eau dans la partie inférieure du "Dean Stark".

On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on le lave à l'aide de 5 x 500 cm<sup>3</sup>, puis de 2 x 1000 cm<sup>3</sup> d'eau.

La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée, puis concentrée sous pression réduite.

On obtient ainsi 274 g (rendement de 96 % environ par rapport au diol de départ) d'un liquide incolore, visqueux, ayant un indice de réfraction  $n_D = 1,5665$ .

Le spectre obtenu par RMN du proton correspond à la structure attendue.

Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 692 milliéquivalents (meq) pour 100 g.

### FABRICATION DE LENTILLES OPHTALMIQUES

La composition utilisée comprend :

Xylylène diisocyanate (XDI) :	9,4 g (0,05 mole)
Trithioglycérine :	2,38 g (0,0172 mole)
Bis thioglycolate de benzène diméthylène-1,4:	6,86 g (0,024 mole)
(HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-O-CH <sub>2</sub> -pC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -OCO-CH <sub>2</sub> -SH)	

La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 42 %.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction	: 1,65
- constringence (nombre d'Abbe)	: 30
- température de transition vitreuse	: 95° C

## Autres Fabrications de lentilles

La composition utilisée comprend :

5

Xylylène diisocyanate (XDI)	: 9,4 g (0,05 mole)
Dimercapto-propanol (DMP)	: 2,23 g (0,018 mole)
10 Para thioglycolate de benzène diméthylène ( (HS-CH <sub>2</sub> -COO-CH <sub>2</sub> -S-pC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -OCO-CH <sub>2</sub> -SH)	: 10,03 g (0,024 mole)

La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 41%.

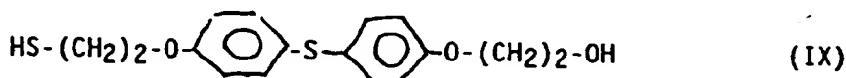
15 Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction	: 1,63
- constringence (nombre d'Abbe)	: 33
20 - température de transition vitreuse	: 100° C

## Exemple 2 : Préparation du bis-thioglycolate de thio-4,4'-diphénylène oxyéthyle-1,1'

25 A) Ethoxylation du 4,4'-thiodiphénol en bis(hydroxy-2 éthoxy)-1,1' thio-4,4' diphénylène (IX)

30



Dans un ballon tricol de 2 litres, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

35

- 196,4 g (0,90 mol) de 4,4'-thiodiphénol
- 194,3 g (2,21 mol) de carbonate d'éthylène
- 3,9 g de carbonate de potassium
- 900 cm<sup>3</sup> de toluène.

On chauffe sous agitation à reflux (112°C environ) pendant 24 heures.

Le mélange réactionnel est alors filtré à chaud ; le filtrat cristallise en refroidissant.

40

On essore le solide qui a précipité sur un filtre en verre fritté, on le lave à l'éther de pétrole (2 x 1000 cm<sup>3</sup>), puis à l'eau (2 x 1000 cm<sup>3</sup>)

Il est ensuite séché sous pression réduite à 60-80°C.

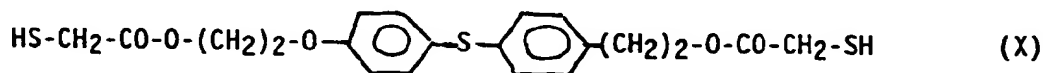
On obtient 257,2 g (rendement de 93 % par rapport au thiodiphénol engagé) d'une poudre blanche dont le point de fusion est de 95-97°C.

45

La structure attendue est confirmée par RMN du proton

B) Préparation du bis-thioglycolate de thio-4,4' diphénylène oxyéthyle-1,1'

50



55

Dans un ballon tricol de 2 litres, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 245,1 g (0,8 mol) de bis(hydroxy-2 éthoxy)-1,1' thio-4,4' diphénylène préparé en A
- 191,6 g (2,08 mol) d'acide thioglycolique distillé
- 2,0 g d'acide paratoluène sulfonique

– 1000 cm<sup>3</sup> de toluène.

On chauffe à reflux (110-112°C) sous agitation pendant 1 h 30 : on recueille 29 cm<sup>3</sup> d'eau dans la partie inférieure du "Dean Stark".

On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on le lave à l'aide de 7 x 1000 cm<sup>3</sup> d'eau.

On ajoute à la phase organique 80 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 70 g d'alumine activée. On agite pendant 45 min, puis on ajoute 7 g de Clarcel. On agite alors pendant 15 min à 8000 tours/min.

On filtre et on concentre sous pression réduite.

On obtient ainsi 334 g (rendement de 92 % environ par rapport au diol de départ) d'un liquide incolore, visqueux, ayant un indice de réfraction  $n_D = 1,608$ , qui cristallise peu à peu en un produit blanc solide.

Le spectre obtenu par RMN du proton correspond à la structure attendue.

Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 423 meq SH/100 g.

#### FABRICATION DE LENTILLES OPHTALMIQUES

La composition utilisée comprend :

Xylylène diisocyanate (XDI) :	9,4 g (0,05 mole)
Trithioglycérine :	2,38 g (0,0266 mole)
para-bis-thioglycolate de thio-4,4' diphenylène oxyéthyle-1,1' :	10,03g (0,024 mole)

La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 42 %.  
Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction	: 1,66
- constringence (nombre d'Abbe)	: 29
- température de transition vitreuse	: 100° C

#### Autres Fabrications de lentilles

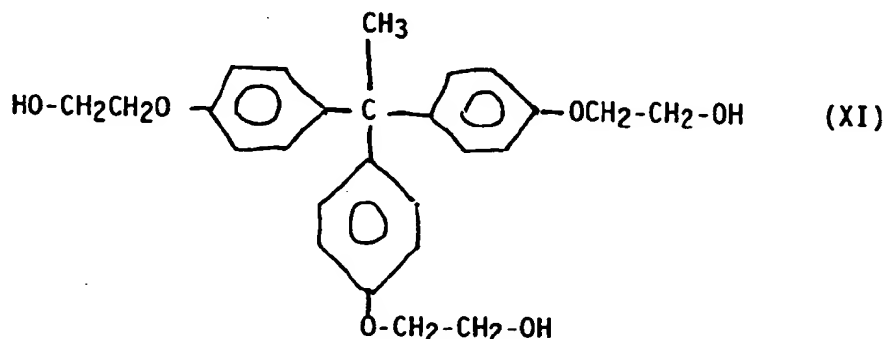
La composition utilisée comprend :

Xylylène diisocyanate (XDI)	: 9,4 g (0,05 mole)
Dimercapto-propanol (DMP)	: 2,23 g (0,018 mole)
para-bis-thioglycolate de thio-4,4' diphenylène oxyéthyle-1,1'	: 10,03 g (0,024 mole)

La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 43%.  
Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction	: 1,63
- constringence (nombre d'Abbe)	: 32
- température de transition vitreuse	: 100° C

Exemple 3 : Préparation du A) Ethoxylation du tris(hydroxy-4 phényl)-1,1,1 éthane en tris[(hydroxy-2 éthoxy)-1 phényl]-1,1,1 éthane (XI)



Dans un ballon tricol de 0,5 litre, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 49,2 g (0,16 mol) de tris(hydroxy-4 phényl)-1,1,1 éthane
- 50,8 g (0,576 mol) de carbonate d'éthylène
- 1 g de carbonate de potassium
- 250 cm<sup>3</sup> de toluène
- 300 cm<sup>3</sup> de dioxanne.

On chauffe sous agitation à reflux pendant 36 heures.

Le mélange réactionnel est alors filtré à chaud ; le filtrat (rose-violet) est concentré sous pression réduite. Le résidu coloré commence à cristalliser.

On le reprend par 250 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane.

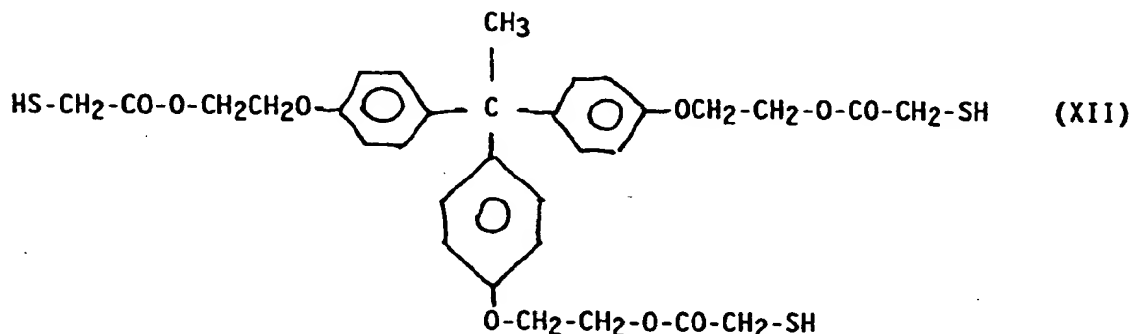
On l'essore sur un filtre en verre fritté, on le lave au dichlorométhane (400 cm<sup>3</sup>).

Il est ensuite séché sous pression réduite.

On obtient 63,4 g (rendement de 90 % par rapport au triphénol engagé) d'une poudre ocre-clair dont le point de fusion est de 50°C.

La structure attendue est confirmée par RMN du proton.

B) Préparation du tris-thioglycolate d'éthane tris (phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1



Dans un ballon tricol de 250 cm<sup>3</sup>, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 43,9 g (0,1 mol) de tris[(hydroxy-2 éthoxy)-1 phényl]-1,1,1 éthane préparé en 3 A
- 48 g (0,52 mol) d'acide thioglycolique distillé
- 0,2 g d'acide paratoluène sulfonique
- 100 cm<sup>3</sup> de toluène.

On chauffe à reflux sous agitation pendant 1 h 30.

On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on le lave à l'aide de 5 x 100

cm<sup>3</sup> d'eau.

La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et traitée au carbone actif (5 g) à chaud, puis est concentrée sous pression réduite.

On obtient ainsi 59,7 g (rendement de 87 % environ par rapport au triol de départ) d'un liquide trouble, très légèrement jaune et très visqueux, ayant un indice de réfraction  $n_D = 1,5985$ .

Le spectre obtenu par RMN du proton correspond à la structure attendue.

Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 432 meq SH/100 g.

#### FABRICATION DE LENTILLES OPHTALMIQUES

La composition utilisée comprend :

Xylylène diisocyanate (XDI) :	9,4 g (0,05 mole)
Trithioglycérine :	0,84 g (0,0266 mole)
tris-thioglycolate d'éthane tris (phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1	
:	14,5 g (0,022 mole)
( (HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CO-CH <sub>2</sub> -S) <sub>2</sub> HC-pC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH (-S-CH <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SH) <sub>2</sub> )	

La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 21 %.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction	: 1,66
- constringence (nombre d'Abbe)	: 30
- température de transition vitreuse	: 100° C

#### Autres Fabrications de lentilles

La composition utilisée comprend :

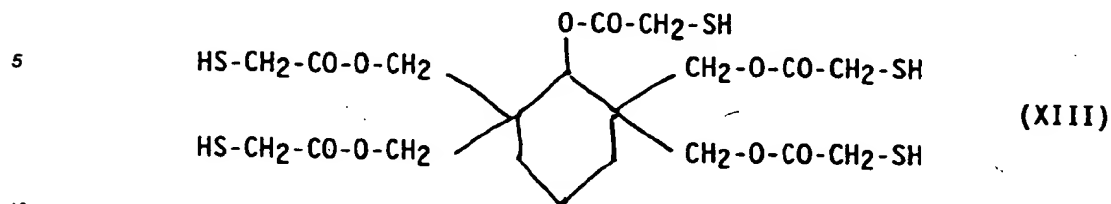
Xylylène diisocyanate (XDI)	: 9,4 g (0,05 mole)
Dimercapto-propanol (DMP)	: 0,98 g (0,007 mole)
tris-thioglycolate d'éthane tris (phénylène-4 oxyéthyle-1)-1,1,1	
:	15,84 g (0,024 mole)

La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 27%.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction	: 1,64
- constringence (nombre d'Abbe)	: 30
- température de transition vitreuse	: 115° C



Exemple 4 : Préparation du pentakis polyglycolate de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle )

Dans un ballon tricol de 100 cm<sup>3</sup>, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un "Dean Stark" surmonté d'un réfrigérant sous couverture d'azote, on charge :

- 15
- 11 g (0,05 mol) de tétra(hydroxyméthyl)-2,2,6,6 cyclohexanol
  - 34,5 g (0,375 mol) d'acide thioglycolique distillé
  - 0,15 g d'acide paratoluène sulfonique
  - 50 cm<sup>3</sup> de toluène.

On chauffe à reflux (110-115°C) sous agitation pendant 6 h : on recueille 4,6 cm<sup>3</sup> d'eau dans la partie inférieure du "Dean Stark".

20 On laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on le lave à l'aide de 7 x 30 cm<sup>3</sup> d'eau.

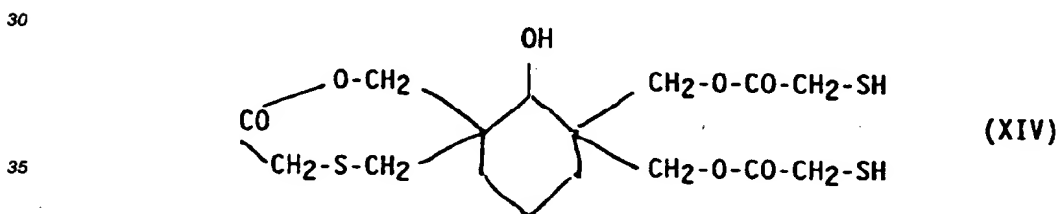
La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée, puis concentrée sous pression réduite.

On obtient ainsi 24,4 g (rendement de 81 % environ par rapport au polyol de départ) d'un liquide incolore, visqueux, ayant un indice de réfraction n<sub>D</sub> = 1,558.

25 Le dosage des fonctions -SH par la soude 0,1 N donne 767 meq SH/100 g (théorie 968 meq SH/100 g).

Par analyse en spectrométrie de masse, on détermine la présence de 2 produits :

- le produit de formule (XIII) attendu (majoritaire)
- le produit de formule (XIV) suivante :



On purifie 10 g de ce mélange de produits par chromatographie liquide haute performance préparative.

40 On récupère les 2 produits purs (XIII) et (XIV) :

- 5,6 g du produit (XIII) : n<sub>D</sub> = 1,545
- 3,5 g du produit (XIV) : n<sub>D</sub> = 1,5455

Ces produits sont caractérisés en spectrométrie de masse.

#### 45 FABRICATION DE LENTILLES OPHTALMIQUES

La composition utilisée comprend :

50

Xylylène diisocyanate (XDI) :	9,4 g (0,05 mole)
trithioglycérine :	0,84 g (0,0266 mole)
pentakis polyglycolate de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle )	5,9 g (0,01 mole)

55

La proportion molaire de trithioglycérine dans le total molaire des monomères est de 63 %.

Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction : 1,65
- constringence (nombre d'Abbe) : 32
- température de transition vitreuse : 120° C

#### Autres Fabrications de lentilles

La composition utilisée comprend :

- Xylylène diisocyanate (XDI) : 9,4 g (0,05 mole)
- Dimercapto-propanol (DMP) : 0,99 g (0,008 mole)
- pentakis polyglycolate de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle ) : 8,85 g (0,015mole)

La proportion molaire de DMP dans le total molaire des monomères est de 35 % .  
Le produit obtenu présente les propriétés suivantes :

- indice de réfraction : 1,62
- constringence (nombre d'Abbe) : 34
- température de transition vitreuse : 135° C

#### Exemple 5 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (VIII) (préparé dans l'exemple 1)

On mélange à température ambiante :

- 50 g de triallylisocyanurate
- 50 g de composé soufré de formule (VIII)
- 3 g de peroxyarbonate de cyclohexyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 16 h : on élève la température à 35°C en 10 min, puis à 55°C en 1 h, puis à 60°C en 1 h ; on maintient pendant 10 h à 60°C, puis on élève la température à 65°C en 20 min, puis à 70°C en 40 min, à 80°C en 30 min, à 90°C en 1 h et enfin à 100°C en 1 h. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,286
- indice de réfraction = 1,568
- nombre d'ABBE = 44

(Un verre à base d'allylcarbonate de diéthylèneglycol présente une densité de 1,32, un indice de réfraction de 1,50 et un nombre d'ABBE de 60).

#### Exemple 6 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (VIII), (préparé dans l'exemple 1)

On mélange à température ambiante :

- 25 g de triallylisocyanurate
- 25 g de triacrylate de triméthylolpropane
- 50 g de composé soufré de formule (VIII)
- 3 g de peroxyarbonate de cyclohexyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique de 16 h : on élève la

température à 35°C en 10 min, puis à 55°C en 1 h 50, puis à 65°C en 12 h, puis on élève la température à 70°C en 1 h et enfin à 80°C en 1 h. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- 5    - densité                                = 1,27  
      - indice de réfraction               = 1,565  
      - nombre d'ABBE                    = 40

10    Exemple 7 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (X) (préparé dans l'exemple 2B)

On mélange à température ambiante :

- 15    - 50 g de triallylisocyanurate  
      - 50 g de composé soufré de formule (X)  
      - 3 g de peroxycarbonate de cyclohexyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

20    La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 16 h : on élève la température à 35°C en 10 min, puis à 55°C en 1 h, puis à 60°C en 1 h ; on maintient pendant 10 h à 60°C, puis on élève la température à 65°C en 20 min, puis à 70°C en 40 min, à 80°C en 30 min, à 90°C en 1 h et enfin à 100°C en 1 h. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- 25    - densité                                = 1,271  
      - indice de réfraction               = 1,571  
      - nombre d'ABBE                    = 35

Exemple 8 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (X) (préparé dans l'exemple 2B)

30    On mélange à température ambiante :

- 25 g de triallylisocyanurate  
      - 25 g de triacrylate de triméthylolpropane  
      - 50 g de composé soufré de formule (X)  
      - 3 g de peroxycarbonate de cyclohexyle

35    Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

40    La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique de 16 h : on élève la température à 35°C en 10 min, puis à 55°C en 1 h 50, puis à 65°C en 12 h, puis on élève la température à 70°C en 1 h et enfin à 80°C en 1 h. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- 45    - densité                                = 1,27  
      - indice de réfraction               = 1,57  
      - nombre d'ABBE                    = 35

Exemple 9 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XII) (préparé dans l'exemple 3B)

On mélange à température ambiante :

- 50    - 50 g de triallylisocyanurate  
      - 50 g de composé soufré de formule (XII)  
      - 3 g de triméthyl-3,3,5 perhexanoate de tertiobutyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

55    La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 19 h : on élève la température à 40°C en 8 min, puis à 60°C en 10 min, puis à 85°C en 1 h ; puis on élève la température de 85 à 95°C pendant 16 h et enfin à 105°C en 1 h ; on maintient encore pendant 1 h à 105°C. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,30
- indice de réfraction = 1,582
- nombre d'ABBE = 30

Exemple 10 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XIII) (préparé dans l'exemple 4)

On mélange à température ambiante :

- 50 g de triallylisocyanurate
- 50 g de composé soufré de formule (XIII)
- 3 g de triméthyl-3,3,5 perhexanoate de tertiobutyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 19 h : on élève la température à 40°C en 8 min, puis à 60°C en 10 min, puis à 85°C en 1 h ; puis on élève la température de 85 à 95°C pendant 16 h et enfin à 105°C en 1 h ; on maintient encore pendant 1 h à 105°C. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,30
- indice de réfraction = 1,55
- nombre d'ABBE = 40

Exemple 11 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XII) (préparé dans l'exemple 3B)

On mélange à température ambiante :

- 20 g de triallylisocyanurate
- 40 g de divinylbenzène
- 40 g de composé soufré de formule (XII)
- 3 g de triméthyl-3,3,5 perhexanoate de tertiobutyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 19 h : on élève la température à 40°C en 8 min, puis à 60°C en 10 min, puis à 85°C en 1 h ; puis on élève la température de 85 à 95°C pendant 16 h et enfin à 105°C en 1 h ; on maintient encore pendant 1 h à 105°C. On laisse ensuite la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,19
- indice de réfraction = 1,589
- nombre d'ABBE = 30

Exemple 12 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XII) (préparé dans l'exemple 3B)

On mélange à température ambiante :

- 20 g de triallylisocyanurate
- 40 g de diacrylate de bisphénol A  
(bisphénol A = bis[hydroxy-4 phényl]-2,2 propane)
- 40 g de composé soufré de formule (XII)
- 3 g de triméthyl-3,3,5 perhexanoate de tertiobutyle

Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.

La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon un cycle thermique d'environ 19 h : on élève la température à 40°C en 8 min, puis à 60°C en 10 min, puis à 85°C en 1 h ; puis on élève la température de 85 à 95°C pendant 16 h et enfin à 105°C en 1 h ; on maintient encore pendant 1 h à 105°C. On laisse ensuite

la température revenir à 20°C.

Le verre obtenu est transparent.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- densité = 1,29
- 5 - indice de réfraction = 1,583
- nombre d'ABBE = 30

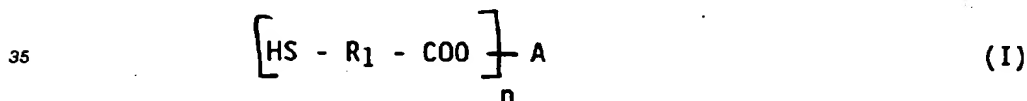
Exemple 13 : Obtention d'un verre à partir du composé de formule (XII) (préparé dans l'exemple 3B)

- 10 On mélange à température ambiante :
- 1,22 g de xylylène diisocyanate
  - 3,0 g de composé soufré de formule (XII)
  - 0,001 g de dilaurate de dibutylétain.
- 15 Le mélange homogène obtenu est introduit dans un espace délimité par un joint circulaire en "VITON" (diamètre 20 mm, épaisseur 2 mm) placé entre deux plaques de verre minéral.
- La réaction de polymérisation a lieu en étuve programmée, selon le cycle thermique suivant :
- 3 heures de chauffage pour passer de la température ambiante à 80°C,
  - 3 heures de maintien à 80°C,
  - 20 - 2 heures de chauffage pour passer de 80°C à 130°C,
  - 3 heures de maintien à 130°C.,
- On laisse ensuite la température redescendre à 20°C.
- Le verre obtenu est jaune et transparent.
- Ses caractéristiques sont les suivantes :

- 25 - indice de réfraction = 1,6118
- nombre d'ABBE = 29

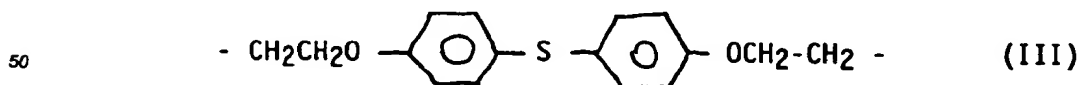
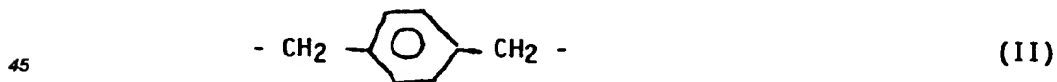
**Revendications**

- 30 1 - Composés soufrés de formule générale (I) :

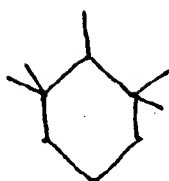
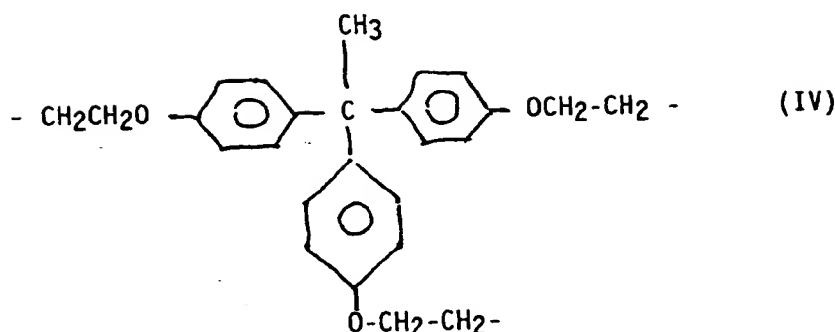


dans laquelle :

- 40 - R<sub>1</sub> représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié ; ayant 1 à 3 atomes de carbone ;
- A représente un reste hydrocarboné de valence n, choisi parmi les radicaux de formules :



55



- n représente 2, 3 ou 5.

2 - Composés de formule (I) selon la revendication 1, caractérisés en ce que  $R_1$  représente un radical méthylène, un radical éthylène ou un radical éthylidène.

3 - Composés de formule (I) selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi le bis(thioglycolate) de benzène-diméthylène-1,4 ; le bis(thioglycolate) de thio-4,4' diphénylène oxyéthylène-1,1' ; le tris(thioglycolate) d'éthane tris(phénylène-4 oxyéthylène-1)-1,1,1 ; le pentakis (thioglycolate) de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle) ; le bis(mercapto-2 propionate) de benzène-diméthylène-1,4 ; le bis(mercapto-2 propionate) de thio-4,4' diphénylène oxyéthylène-1,1' ; le bis(mercapto-2 propionate) d'éthane tris(phénylène-4 oxyéthylène-1)-1,1,1 ; le pentakis(mercapto-2 propionate) de (tétraméthylène-2,2,6,6 cyclohexyle).

4 - Polythiouréthannes caractérisés en ce qu'ils sont préparés par réaction entre les composés soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3 et au moins un polyisocyanate avantageusement choisi parmi ceux dans la formule desquels les fonctions -NCO ne sont pas directement liées à un cycle aromatique.

5 - Polythiouréthannes selon la revendication 4, caractérisés en ce que l'on utilise au moins un polyisocyanate tel que le toluène-diisocyanate, le diisocyanato-4,4' diphénylméthane, le diisocyanato-4,4' diphénylméthane polymérique, l'hexaméthylène diisocyanate, le méthyl-2 diisocyanato-1,5 pentane, l'éthyl-2 diisocyanato-1,4 butane, l'isophorone-diisocyanate, le xylilène-diisocyanate, le diisocyanato-4,4' dicyclohexylméthane, le xylilène-diisocyanate hydrogéné, les trimères à cycle isocyanurate et les biurets de tels polyisocyanates.

6 - Polythiouréthannes selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisés en ce que ils comportent, outre au moins un composés soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3, au moins un monomère avantageusement porteur d'au moins trois fonctions réactives avec les isocyanates pour donner des fonctions carbamates, lesdites fonctions réactives étant de préférence telle que quelle soient constituées d'au moins 40% de fonction mercaptan (-SH) et avantageusement la masse des dites fonctions étant d'au moins 45% par rapport à la masse des monomères.

7 - Polythiouréthannes selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisés en ce que le polyisocyanate est choisi parmi ceux qui ont un indice de réfraction égal ou supérieur à 1,53.

8 - Polythioéthers caractérisés en ce qu'ils sont préparés par réaction entre les composés soufrés de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3 et au moins un composé présentant au moins deux insaturations éthyléniques.

9 - Polythioéthers selon la revendication 8, caractérisés en ce que le composé à insaturation éthylénique est choisi parmi le triallylisocyanurate, le triallylcyanurate, le phtalate de diallyle, le divinylbenzène, le styrène, le triméthallylthiocyanurate, le tris-acrylate d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris-méthacrylate d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris(allylcarbonate) d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le tris(méthallylcarbonate) d'hydroxy-2 éthylcyanurate, le diacrylate du bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane.

10 - Polythioéthers selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisés en ce que l'on met en oeuvre un

mélange ternaire polythiol/diinsaturé/triacrylate ou triméthacrylate tel que le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate du pentaérythritol, le triméthacrylate du pentaérythritol, l'hexa-acrylate du dipentaérythritol, le hexaméthacrylate du dipentaérythritol.

5      **11** - Polythioéthers selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisés en ce que la réaction entre les composés soufrés de formule (I) et les composés à insaturations éthyléniques se fait avec un excès d'insaturations éthyléniques par rapport aux fonctions thiol.

**12** - Polythioéthers selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisés en ce que leur préparation se fait en présence de catalyseurs, tels que les peroxydes et plus généralement les générateurs de radicaux.

10      **13** - Polythioéthers selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisés en ce que lors de leur préparation on utilise de 0,1 % à 10 % en poids de catalyseur par rapport au poids du mélange réactionnel.

**14** - Matériau utile pour application optique comportant au moins pour moitié, de préférence pour 3/4, avantageusement pour 9/10 des polymères formés à partir des composés de la revendication 1, les polymères étant avantageusement choisis parmi ceux visés aux revendications 4 à 13.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 3410

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
	Aucun document pertinent relevé -----		C07C323/52 C08G18/77 C08F128/04 G02B1/04
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 MARS 1992	Dominateur J. VAN GEYT
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : arriéro-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 150 (01.1) (P0002)